



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 43 281 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 11 D 3/42**  
C 11 D 3/26

⑲ Aktenzeichen: 196 43 281.2  
⑳ Anmeldetag: 21. 10. 96  
㉑ Offenlegungstag: 23. 4. 98

DE 196 43 281 A 1

㉒ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉓ Erfinder:  
Boeckh, Dieter, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Jäger,  
Hans-Ulrich, Dr., 67434 Neustadt, DE; Lux, Jürgen  
Alfred, Dr., 67150 Niederkirchen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten als farbfixierenden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschennachbehandlungsmitteln

⑤7 Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die erhältlich sind durch Kondensation von  
(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit  
(b) Alkylendihalogenen, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden  
im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln als farbfixierenden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschennachbehandlungsmitteln sowie Waschmittel, die  
(i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,  
(ii) 0 bis 4,0 Gew.-% eines anionischen Tensids und  
(iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% der polykationischen Kondensationsprodukte  
als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz enthalten und Wäschebehandlungsmittel, die einen Weichspüler, ein nichtionisches Tensid und 0,1 bis 2,5 Gew.-% der genannten polykationischen Kondensationsprodukte enthalten.

DE 196 43 281 A 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschennachbehandlungsmitteln sowie Waschmittel und Wäschennachbehandlungsmittel, die polykationische Kondensationsprodukte enthalten.

Beim Waschen von gefärbten Textilien wird der Farbstoff teilweise von den gefärbten Textilien abgelöst und aus der Waschflotte auf andere Gewebe übertragen. Wenn man beispielsweise weiße Wäsche mit farbigen Textilien gemeinsam wäscht, wird die weiße Wäsche angeschmutzt. Um einen Übergang des abgelösten Textilfarbstoffs aus der Waschflotte auf das Waschgut zu verhindern, wurden sogenannte Color-Waschmittel entwickelt, die polymere Farbübertragungsinhibitoren enthalten. Dabei handelt es sich beispielsweise um Homo- und Copolymerisate von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol, vgl. DE-B-22 32 353 und DE-A-28 14 287.

Aus der EP-A-0 462 806 ist die Verwendung von kationischen Farbstofffixiermitteln in Wäschennachbehandlungsmitteln zusammen mit Weichspülern bekannt. Die Nachbehandlung der Wäsche erfolgt in den üblicherweise im Haushalt verwendeten Waschmaschinen bei Temperaturen unterhalb von 40°C. Die Farbstofffixiermittel können gemäß den Angaben in der Anmeldung auch in nichtionischen Waschmitteln eingesetzt werden. Die kationischen Fixiermittel verlangsamen die Ablösung des Farbstoffs vom gefärbten Textilgut während des Behandlungsprozesses.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wirksamere Mittel zur Unterdrückung der Farbstoffablösung und der Farbstoffübertragung auf andere Textilien während des Waschens und während der Nachbehandlung von gefärbten Textilien zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die erhältlich sind durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-C-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

(b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Biseoxiden im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln

als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschennachbehandlungsmitteln.

Vorzugsweise verwendet man hierfür Kondensationsprodukte, die erhältlich sind durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-C-Alkylimidazolen oder Mischungen der genannten Verbindungen mit

(b) 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan, Epichlorhydrin, Bis-epoxidbutan oder Mischungen der genannten Verbindungen und gegebenenfalls

(c) Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Epoxiden oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin mit sauren Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Epoxiden.

Die Molmasse der Kondensationsprodukte beträgt beispielsweise 500 40 bis 100 000, vorzugsweise 1000 bis 50 000. Besonders bevorzugt sind kationische Kondensationsprodukte mit Molmassen in dem Bereich von 1500 bis 25 000.

Der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte beträgt beispielsweise mindestens 25%, vorzugsweise mindestens 50%. Die besten Ergebnisse werden mit kationischen Kondensationsprodukten erhalten, bei denen der Quaternierungsgrad der Aminogruppen 70 bis 100% beträgt. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind aus der EP-B 0 209 787 und der EP-A-0 223 064 als Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Naßeigenschaften von Färbungen und Drucken mit Reaktivfarbstoffen bekannt. Bei den erfindungsgemäßen Anwendungen werden besonders bevorzugt polykationische Kondensationsprodukte eingesetzt, die durch Umsetzung von

(a) Piperazin und/oder Imidazol mit

(b) Epihalogenhydrin

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropylamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und anschließende Umsetzung mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylchloriden, insbesondere C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylhalogeniden wie insbesondere Benzylchlorid erhältlich sind.

Die polykationischen Kondensationsprodukte sind in Wasser löslich bzw. darin leicht dispergierbar. Sie werden vorzugsweise durch Reaktion der Komponenten in wäßrigem Medium oder in Substanz hergestellt. Falls man die Kondensation in wäßriger Lösung vornimmt, beträgt die Konzentration der nichtwäßrigen Bestandteile beispielsweise 10 bis 80 vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%.

Die oben beschriebenen polykationischen Kondensationsprodukte werden erfindungsgemäß entweder als Zusatz zu Waschmitteln verwendet oder als Zusatz zu Wäschennachbehandlungsmitteln. Die kationischen Kondensationsprodukte verhindern bzw. unterdrücken die Ablösung von Farbstoffen von gefärbten Textilien während des Waschprozesses oder während der Nachbehandlung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kondensationsprodukte erreichen beispielsweise

in Abwesenheit von Anionentensiden bereits bei Konzentrationen von 10 bis 100 ppm in der Wasch- bzw. Spülflotte das Wirkungsmaximum. Eine weitere Steigerung der Einsatzmenge bringt praktisch keine Steigerung der Wirksamkeit. Dagegen benötigt man bei Einsatz von aus EP-A-0 462 806 bekannten Farbstollierungsmitteln Konzentrationen von ca. 500 ppm, um die mit den erfindungsgemäßen Kondensationsprodukten erzielbare Wirkung zu erreichen.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Waschmittel, die

(i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,

(ii) 0 bis 4,0 Gew.-% vorzugsweise bis 2,5% eines anionischen Tensids und

(iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines polykationischen Kondensationsprodukts

enthalten, das erhältlich ist durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

(b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden

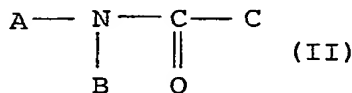
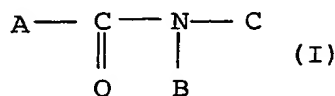
im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln.

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Bei den erwähnten Alkylenoxidaddukten kann es sich um Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder um Anlagerungsprodukte handeln, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Die nichtionischen Tenside enthalten pro Mol Alkohol beispielsweise 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids addiert. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole leiten sich vorzugsweise von Verbindungen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Hierbei kann es sich um natürliche oder um synthetische Alkohole handeln.

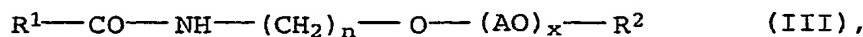
Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten beispielsweise 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucanide der allgemeinen Struktur I bzw. II



wobei A ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, B ein H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C ein Polyhydroxyalkanyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht A für C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, B für CH<sub>3</sub>- und C für einen C<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren. Die Waschmittelformulierungen enthalten vorzugsweise mit 3-12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

Weitere, bevorzugt in Betracht kommende Tenside sind die aus der WO-A-95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> einen C<sub>5</sub>- bis C<sub>21</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest bezeichnet,

R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet,

A für C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen steht,

n die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylestern.

Die pulver- oder granulaförmigen Waschmittel können außerdem einen oder mehrere Builder enthalten. Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich z. B. alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

Geeignete anorganische Builder sind z. B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z. B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HSi in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035, US-A-4 604 224,

GB-A-2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070 und WO-A-94/24251.

Weitere geeignete anorganische Builder sind z. B. amorphe oder kristalline Silikate wie z. B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

Weitere geeignete anorganische Buildersubstanzen sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 0 bis 60 Gew.-% zusammen mit gegebenenfalls zu verwendenden organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden.

In pulver- oder granulatformigen oder anderen festen Waschmittelformulierungen sind organische Cobuilder in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusammen mit anorganischen Buildern enthalten. Die pulver- oder granulatformigen Vollwaschmittel können außerdem sonstige übliche Bestandteile wie Bleichsysteme bestehend aus mindestens einem Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator sowie andere übliche Bestandteile wie Soil-release Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, anorganische Stellmittel wie Natriumsulfat, Komplexbildner, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer, Korrosionsinhibitoren, Phosphate und/oder Phosphonate in den üblichen Mengen enthalten.

Die Waschmittel sind vorzugsweise frei von anionischen Tensiden, können sie jedoch als Komponente (ii) in Mengen bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2,5 Gew.-%, enthalten. Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, sulfatierte, ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole bzw. deren wasserlösliche Alkalimetall- und Ammoniumsalze. Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylsulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Alkalimetallsalze von C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren. Außerdem eignen sich als anionische Tenside C<sub>9</sub>- bis C<sub>20</sub>-Linearalkylbenzolsulfonate (LAS). Die anionischen Tenside können auch beispielsweise in Form der Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze eingesetzt werden. Falls die erfindungsgemäßen Waschmittel anionische Tenside enthalten, werden vorzugsweise Seifen, Acylsarkosinate oder sulfatierte ethoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole eingesetzt.

Die Waschmittel enthalten erfindungsgemäß als Komponente (iii) 0,05 bis 2,5, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen kationischen Kondensationsprodukte.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Wäschennachbehandlungsmittel, die

- (i) 1 bis 50 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche,
  - (ii) 1 bis 50 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und
  - (iii) 0,1 bis 2,5 Gew.-% eines polykationischen Kondensationsprodukts
- enthalten, das erhältlich ist durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

(b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln, oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln.

Die Wäschennachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (i) 1 bis 50, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche. Geeignete Weichspüler sind beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, Polysiloxane und nichtionische Celluloseether, vgl. beispielsweise EP-A-0 239 910, EP-A-0 150 867 und EP-A-0 213 730. Weichspüler für Wäsche sind beispielsweise Dialkyldimethylammoniumchloride und Alkylimidazoliummethylsulfate.

Die Wäschennachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (ii) beispielsweise 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% eines nichtionischen Tensids. Nichtionische Tenside wurden bei der Zusammensetzung der Waschmittel als Komponente (i) bereits beschrieben. Die dort genannten Verbindungen können ebenso in Wäschennachbehandlungsmitteln eingesetzt werden. Die Wäschennachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (iii) 0,1 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.-% eines polykationischen Kondensationsprodukts als farbfixierenden Zusatz. Diese Kondensationsprodukte wurden bereits oben beschrieben.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%.

#### Beispiele

Folgende kationische Kondensationsprodukte wurden verwendet:

#### Polymer I

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Kondensation von Piperazin mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1 : 1 und durch Quaternisierung des Reaktionsproduktes mit 1,4 Mol äquivalenten Benzylchlorid, bezogen auf Piperazin, hergestellt wurde. Die Molmasse betrug 3500 (bestimmt durch Viskositäts-Messung in 1%iger wäßriger Lösung bei 20°C). Das kationische Kondensationsprodukt lag in Form einer 24%igen wäßrigen Lösung vor.

## Polymer 2

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Reaktion von Imidazol, Piperazin und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1 : 1 : 2 hergestellt wurde. Die wäßrige Polymerlösung enthielt 50% des kationischen Kondensationsprodukts, das eine Molmasse von 2200 hatte.

5

## Polymer 3

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Reaktion von Imidazol und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1 : 1 in wäßriger Lösung hergestellt wurde. Die Polymerlösung enthielt 50% des Kondensationsprodukts, das eine Molmasse von 1400 hatte.

10

## Polymer 4

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Erhitzen von Triethanolamin in Gegenwart von 0,5 Gew.-% hypophosphoriger Säure auf 230°C und Quaternierung mit 0,8 Moläquivalenten Benzylchlorid hergestellt wurde. Die Molmasse betrug 4500.

15

Um die farbabblösungsvermindernde und farbübertragungsinhibierende Wirkung der oben beschriebenen kationischen Kondensationsprodukte zu prüfen, wurden die oben angegebenen Polymeren einem handelsüblichen Wäscheweichspüler zugesetzt. Das gefärbte Gewebe wurde mit einer wäßrigen Lösung des Weichspülers bei 25°C vorgespült, mit Leitungswasser nachgespült, getrocknet und gebügelt. Anschließend wurden die so vorbehandelten gefärbten Gewebe zusammen mit weißen Prüfgeweben mit einem kommerziellen Waschmittel gewaschen. Die Farbstärke der weißen Prüfgewebe im Vergleich zur vorher gemessenen Farbstärke wurden bestimmt nach A. Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Band 119, Seiten 590 bis 594 (1993). Die jeweiligen Farbstärken der Anfärbungen des weißen Gewebes wurden bestimmt und daraus die farbübertragungsinhibierende Wirkung der Polymeren 1 bis 4 bestimmt.

20

25

Zur Prüfung des Farbverlustes des farbigen Prüfgewebes wurde die Behandlung mit Weichspüler, anschließende Wäsche und Trocknung 5mal mit demselben Farbgewebe wiederholt. Aus der Farbstärke des Farbgewebes vor der ersten Wäsche und der Farbstärke nach der 5. Wäsche wurde der Farbverlust gemäß der Formel bestimmt.

$$\text{Farbverlust [\%]} = 100 \cdot \frac{\text{Farbstärke (vor der Wäsche)} - \text{Farbstärke (nach der Wäsche)}}{\text{Farbstärke (vor der Wäsche)}}$$

30

## Prüfbedingungen:

Apparatur: Launder-o-meter

35

Farbgewebe: 1,0 g gefärbte Baumwollgewebe, Färbungen mit Direkt Rot 212 (3% Farbstoff) und Direkt Blau 71 (0,8% Farbstoff)

Weißgewebe: 2,5 g Baumwollgewebe

Vorbehandlung:

Weichspüler: Softlan® (Hersteller Colgate Palmolive)

40

Einsatzkonzentration der Polymeren im Weichspüler: 2,0%

Einsatzmenge Weichspüler: 1,75 g/l

Temperatur (Spülung): 30°C

Spüldauer: 10 min

Wäsche:

45

Waschmittel: Ajax® (Hersteller Colgate-Palmolive)

Menge: 5,0 g/l

Flottenmenge: 250 g

Waschtemperatur: 40°C

Wasserhärte: 14,5°dH

50

Ca/Mg-Verhältnis: 4,0 : 1,0

Waschdauer: 30 min

## Beispiel 1

55

Polymer 1 wurde dem oben angegebenen Weichspüler in einer Menge von 2% zugesetzt. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung in % von einem Gewebe, das mit Direkt Blau 71 gefärbt war, betrug 99%. Der Farbverlust in % an dem mit Direkt Blau 71 gefärbten Gewebe betrug nach 5 Wäschen mit dem oben angegebenen Waschmittel 7,2%.

## Vergleichsbeispiel 1

60

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde in Abwesenheit von Polymer 1 gearbeitet. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung betrug 0%. Der Farbverlust nach 5 Wäschen für ein mit Direkt Blau 71 gefärbtes Gewebe lag bei 20,3%.

## Beispiel 2

65

Beispiel 1 wurde mit 2% Polymer 4 wiederholt. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung betrug 98%, der Farbverlust betrug 8,4%.

Tabelle 1

Versuche mit mit Direktrot 212

	Polykationisches Kondensationsprodukt		Farbübertra- gungsinhibierung [%]	Farbverlust [%]
Beispiel	Art	Menge [%] in Softlan®		
3	Polymer 1	2	100	11,3
4	Polymer 2	2	95,1	18,9
5	Polymer 3	2	93,8	15,4
Vgl. -Bsp.				
2	-		0	30,3

In den folgenden Beispielen wird die Wirkung der Polymeren 1 bis 4 in verschiedenen Waschmittelzusammensetzungen erläutert. Hierfür wurden folgende Prüfbedingungen gewählt:

Apparatur: Launder-o-meter

Farbgewebe: 1.0 g gefärbte Baumwollgewebe, Färbungen mit Direkt Rot 212 (Färbung mit 3% Farbstoff) und Direkt Blau 71 (Färbung mit 0,8% Farbstoff)

Weißgewebe: 2.5 g Baumwollgewebe

Waschmittelzusammensetzung in % (Waschmittel A):

C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholethoxylat mit 10 EO	6.3
Zeolith A	55.0
Na-Carbonat	6.0
Na-Citrat	9.0
Copolymerisat aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure, Molmasse 70 000, Na-Salz	4.0
Carboxymethylcellulose	0.5
Natriumsulfat	5.8
Wasser	auf 100

Wäsche:

Waschmittel: Waschmittel A

Menge: 5.0 g/l

Flottenmenge: 250 g

Waschtemperatur: 60°C

Wasserhärte: 14, 5°dH

Ca/Mg-Verhältnis: 4.0 : 1.0

Waschdauer: 30 min

Tabelle 2

Beispiel	polykationisches Kondensationspro- dukt	Menge [%]	Farbübertragungs- inhibierung [%]	Farb- ver- lust [%]
6	1	0,5	97	8
7	1	1,0	99	5
8	4	1,0	98	7
Vgl. -Bsp.				
3	-	-		29

Die Bestimmung der farbübertragungsinhibierenden Wirkung erfolgte nach einer Wäsche, die der Farbablösung nach 5 Wäschen jeweils anhand der Farbstärken des Weißgewebes bzw. des Farbgewebes wie bei der Anwendung im Weichspüler beschrieben.

Die Ergebnisse mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren 1 und 4 zeigen, daß die Polymeren in anionentensidfreien Waschmitteln eine sehr gute farbübertragungsinhibierende Wirkung zeigen. Darüber hinaus wird die Farbablösung von den gefärbten Geweben deutlich vermindert, wodurch ein Verblässen von farbigen Textilien bei der Wäsche drastisch vermindert wird.

Zur Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen zu verwendenden kationischen Kondensationsprodukte in verschiedenen Waschmittelformulierungen wurde die farbübertragungsinhibierende Wirkung in verschiedenen Vollwaschmitteln und Colorwaschmitteln geprüft (Tabellen 3 und 4). In den beispielhaften Formulierungen zeigen die polykationischen Kondensationsprodukte deutliche Verringerung der Farbübertragung und eine Verringerung der Farbablösung

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

	I	II	III	IV	V	VI	VII
5 Polymer 1	1,5		1,0	0,5		0,6	0,3
Polymer 2		1,0					
Polymer 3					1,0		
10 AS/MS (70000)	7,5	6,0	5,0		5,0		4,0
AS/MS/VAc-Terpolymer (40000)						5,0	
Na-Perborat-Monohydrat	15	15			15		7,5
15 Na-Percarbonat			18	15		18	
TAED	4,0	3,8	5,0	5,0	2,9	4,2	2,0
Na-Laurylsulfat				1,0			
20 lineares Alkylbenzolsulfonat Na-Salz			0,8				
sulfatiertes Fettalkohol- ethoxylat					1,5		
25 Korantin®SH	3,1					2,0	
Seife			0,4	2,5	1,5		2,4
C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*3 EO		3,0					
30 C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*7 EO	7,5		4,7	18,5	8,0	6,5	
C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*10 EO		3,0					
C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> -Fettalkohol*7 EO							10,0
Laurylalkohol*13 EO						5,0	
35 Zeolit A	25	25	15		30	15	35
Zeolit P				40			
SKS-6			14			15	
40 Na-Disilikat	2,5	3,9		0,5	4,5		1,5
Mg-Silikat	1,0		0,8		1,0	1,0	0,6
Natriumsulfat	2,0	2,5	15,2	2,0	1,5	5,5	3,4
45 Natriumhydrogencarbonat			9,0	6,5			
Natriumcarbonat	12,0	13,6			10,0	8,0	9,8
Sokalan®HP 22		0,4			0,5		
50 Polyethylenterephthalat/oxy- ethylenterephthalat	1,0				0,5	0,8	1,0
Carboxymethylcellulose	0,6	1,3	0,6	1,0	0,6	0,6	0,5
Dequest® 2046 (Phosphonat)				0,5			
55 Zitronensäure		6,8	5,0			2,5	3,8
Lipase					1,0		
Protease		1,0			1,0	0,5	0,6
Cellulase							0,6
60 Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

65 Abkürzungen:

TAED: Tetraacetylenhendiämin

SKS-6: Schichtsilikat-Na-Salz (Hersteller Fa. Hoechst)



EO: Ethylenoxid

AS/MS (70 000) = Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer im Gewichtsverhältnis 70 : 30 Molmasse  $M_w = 70\,000$ AS/MS/VAC (40 000) = Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylacetat-Terpolymer im Molverhältnis 40 : 10 : 50 mit Molmasse  $M_w = 40\,000$ 

Sokalan® HP 22: handelsübliches Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol (Soil-release Polymer)

Korantin®SH: handelsübliches Oleoylsakosinat (Säureform).

In Tabelle 4 ist die Zusammensetzung von Colorwaschmitteln angegeben, die erfindungsgemäß zu verwendende kationische Kondensationsprodukte enthalten.

Tabelle 4

	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Polymer 1	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,3
AS/MS (70000)	6,0	4,0	3,5	2,0	2,5	8,5
Na-Laurylsulfat			12			
sulfatiertes Fettalkoholethoxylat				1,5		
Korantin®SH					2,0	
Seife	2,5		1,0	1,5	1,5	
C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*3 EO		10,0			1,5	
C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*7 EO	6,7		16,0	13,5	14,0	7,5
C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*10 EO		6,3				
Laurylalkohol*13 EO				2,0		-9,0
Zeolit A	28	55	35		37	-18
Zeolit P				36		
SKS-6			12			
Na-Disilikat	4,5			0,5	4,5	
Mg-Silikat			1,0			-1,0
Natriumsulfat	24	5,8	11,5	8,0	4,5	10,0
Natriumhydrogencarbonat			6,5	6,5		
Natriumcarbonat	12,0	6,0			10,0	9,0
Carboxymethylcellulose	0,6	0,5	0,6	1,0	0,6	0,6
Sokalan®HP 22	1,0					0,5
Polyethylenterephthalat/oxy-ethylenterephthalat			1,0	0,5		0,5
Natriumcitrat	2,0	9,0				2,5
Protease	0,5					1,0
Cellulase	1,0		1,0		0,8	1,0
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

Abkürzungen vgl. Legende zu Tabelle 3

## Patentansprüche

1. Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die erhältlich sind durch Kondensation von
  - (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-C-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit
  - (b) Alkylendihalogenen, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden
 im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>1</sub>- bis

C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschennachbehandlungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kondensationsprodukte einsetzt, die erhältlich sind durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-C-Alkylimidazolen oder Mischungen der genannten Verbindungen mit

(b) 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan, Epichlorhydrin, Bis-epoxybutan oder Mischungen der genannten Verbindungen und gegebenenfalls

(c) Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Epoxiden oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin mit sauren Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Epoxiden.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Quaternierung der Kondensationsprodukte als Verbindungen der Gruppe (c) Benzylchlorid und/oder Styroloxid einsetzt.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodukte eine Molmasse von 500 bis 100 000 haben.

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodukte eine Molmasse von 1000 bis 50 000 haben.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte mindestens 25% beträgt.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte mindestens 50% beträgt.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte 70 bis 100% beträgt.

9. Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie

(i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,

(ii) 0 bis 4,0 Gew.-% eines anionischen Tensids und

(iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines polykationischen Kondensationsprodukts enthält, das erhältlich ist durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

(b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden

im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln.

10. Wäschennachbehandlungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es

(i) 1 bis 50 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche,

(ii) 1 bis 50 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und

(iii) 0,1 bis 2,5 Gew.-% eines polykationischen

Kondensationsprodukts enthält, das erhältlich ist durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-C-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

(b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden

im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln.